

METHOD FOR PRODUCING CROSSLINKED BODY OF ENGINEERING PLASTIC AND METHOD FOR PRODUCING COCROSSLINKED BODY OF ENGINEERING PLASTIC AND FLUORORESIN

Publication number: JP2002265630

Publication date: 2002-09-18

Inventor: YAGI TOSHIAKI; MORITA YOSUKE; NISHI HAJIME;
KUSANO HIROO; YAMAMOTO YASUAKI

Applicant: JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; HITACHI CABLE

Classification:

- International: **C08J3/28; C08L101/00; C08J3/28; C08L101/00;** (IPC1-7): C08J3/28; C08L101/00; C08L27/12

- European:

Application number: JP20010070786 20010313

Priority number(s): JP20010070786 20010313

Report a data error here

Abstract of JP2002265630

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a method for producing a crosslinked body of engineering plastic having excellent heat resistance, dimensional stability and lubricating properties, with which an engineering plastic can be crosslinked even a low dose of radiation exposure and a method for producing a cocrosslinked body of an engineering plastic and a fluororesin. **SOLUTION:** An engineering plastic is irradiated with 1 kGy to 10 Mgy ionizing radiation in a state heated to the vicinity or higher than its melting point in an atmosphere in an oxygen concentration of ≤ 10 torr to give the crosslinked body of engineering plastic.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265630

(P2002-265630A)

PO3NM-053US

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 J 3/28	C E Z	C 0 8 J 3/28	C E Z 4 F 0 7 0
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 101/00 27: 12)		(C 0 8 L 101/00 27: 12)	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-70786 (P2001-70786)

(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 八木 敏明

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力

研究所高崎研究所内

(74) 代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふつ素樹脂の共架橋体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低線量の放射線照射でも架橋させることができ、耐熱性、寸法安定性、潤滑性に優れたエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふつ素樹脂の共架橋体の製造方法を提供する。

【解決手段】 エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で酸素濃度10 t o r r 以下の雰囲気の下で1 k G y ~ 1 0 M G y の電離性放射線を照射し、エンジニアリングプラスチック架橋体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱し、

加熱された状態の前記エンジニアリングプラスチックに酸素濃度 10 t o r r 以下の雰囲気の下で 1 k G y ~ 1 0 M G y を照射することを特徴とするエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法。

【請求項 2】 前記エンジニアリングプラスチックは、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンオキシド、改良ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、又は液晶ポリマーである構成の請求項 1 記載のエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法。

【請求項 3】 エンジニアリングプラスチック 100 重量部にふっ素樹脂 1 ~ 100 重量部を混練した混合樹脂を前記エンジニアリングプラスチックあるいは前記ふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱し、加熱された状態の前記混合樹脂に酸素濃度 10 t o r r 以下の雰囲気の下で 1 k G y ~ 1 0 M G y を照射することを特徴とするエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法。

【請求項 4】 前記エンジニアリングプラスチックは、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンオキシド、改良ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、又は液晶ポリマーである構成の請求項 3 記載のエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法。

【請求項 5】 前記ふっ素樹脂は、テトラフルオロエチレン系重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／エチレン系共重合体、又はポリビニルフルオライドである構成の請求項 3 記載のエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法。

【請求項 6】 前記ふっ素樹脂は、325℃以下の融点、および 50 μ m 以下の粒径を有する構成の請求項 3 記載のエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法に関し、特に、低線量の放射線照射でも架橋させることができ、耐熱性、寸法安定性、潤滑性に優れたエンジニアリ

ングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エンジニアリングプラスチックは、優れた力学的性質、耐熱性、耐久性を有しており、機械部品を中心に電気部品、住宅用材等のある程度の強度維持が必要な部分に使用されている。ふっ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性に優れるため、近年その特徴を生かして、容器の内面コーティングの素材、電線被膜材、流体移送用チューブ等の用途に用いられており、エンジニアリングプラスチックに配合されて用いられる場合もある。

【0003】 しかし、エンジニアリングプラスチックは、ガラス転移点以上の高温における耐熱性や寸法安定性、動的部位に使用した場合の潤滑性が必ずしも十分とは言えないため、強度を向上させるために無機フィラー等の充填材を用いたり、潤滑性を付与するために低分子量化したふっ素樹脂（ルブリカント）を配合しているが、さらに高性能なエンジニアリングプラスチックのニーズが高まってきている。

【0004】 このようなニーズに鑑みてなされた従来のエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法として、例えば、エンジニアリングプラスチックを照射処理して架橋させるものが知られている。この方法によれば、耐熱性、寸法安定性、潤滑性に優れたエンジニアリングプラスチック架橋体を得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法によれば、放射線に優れるエンジニアリングプラスチックを用いた場合は、架橋が非常に起こりにくく、架橋を起こすための高総量照射により逆に劣化が促進されるという問題がある。

【0006】 従って、本発明の目的は、低線量の放射線照射でも架橋させることができ、耐熱性、寸法安定性、潤滑性に優れたエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するため、エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱し、加熱された状態の前記エンジニアリングプラスチックに酸素濃度 10 t o r r 以下の雰囲気の下で 1 k G y ~ 1 0 M G y を照射することを特徴とするエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法を提供する。上記構成によれば、エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で放射線を照射することにより、低線量の放射線照射でも架橋させることができる。

【0008】本発明は、上記目的を達成するため、エンジニアリングプラスチック100重量部にふっ素樹脂1～100重量部を混練した混合樹脂を前記エンジニアリングプラスチックあるいは前記ふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱し、加熱された状態の前記混合樹脂に酸素濃度10torr以下の雰囲気の下で1kGy～10MGyを照射することを特徴とするエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法を提供する。上記構成によれば、エンジニアリングプラスチックあるいはふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で放射線を照射することにより、低線量の放射線照射でも架橋させることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】＜第1の実施の形態＞本発明の第1の実施の形態に係るエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法について説明する。まず、エンジニアリングプラスチックを準備する。エンジニアリングプラスチックとしては、熱可塑性ポリイミド（以下「TPI」という。）、ポリエーテルエーテルケトン（以下「PEEK」という。）、ポリフェニレンサルファイド（以下「PPS」という。）、ポリアミドイミド（以下「PAI」という。）、ポリフェニレンオキサイド（以下「PPO」という。）、改良ポリフェニレンオキサイド（以下「PPE」という。）、ポリスルホン（以下「PSF」という。）、ポリエーテルスルホン（以下「PES」という。）、液晶ポリマー（以下「LCP」という。）が挙げられる。上記PPEは、溶融成形性を向上させるため、PPOにポリスチレンを加えた材料である。なお、エンジニアリングプラスチックは、それぞれ単独あるいは2種以上の混合で使用してもよい。

【0010】次に、エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱する。例えば、エンジニアリングプラスチックとしてPEEKを使用する場合には、この材料の融点である343℃の近傍あるいはそれ以上の温度にPEEKを加熱する。但し、過度の加熱は逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、樹脂の劣化を抑え、架橋の効率を良くするために、加熱温度はエンジニアリングプラスチックの融点よりも10～30℃高い範囲に抑えることが望ましい。なお、融点は示差走査熱量計（DSC）により20℃/分

で昇温したときの吸熱ピークから求められる。【0011】次に、加熱された状態のエンジニアリングプラスチックに電離性放射線を照射する。電離性放射線としては、γ線、電子線、X線、中性子線、あるいは高エネルギーイオン等が使用される。電離性放射線の照射は、材料の酸化劣化防止のため、酸素濃度が10torr以下の雰囲気で行うことが望ましく、その照射総量は材料の劣化を抑えるために、1kGy～10MGyの範囲内であることが望ましい。高温雰囲気下で電離性放射線を照射することにより、エンジニアリングプラスチック

クの主鎖の分子運動を活発にさせ、分子間で架橋が起こりやすい状態になり、特に融点以上の照射では樹脂内の全領域で分子運動が活発になり、ラジカル同士の結合が起こり易くなる。

【0012】このようにしてエンジニアリングプラスチック架橋体が得られる。なお、エンジニアリングプラスチック架橋体は、充填剤、着色剤、補強剤等を添加したものを含む。

【0013】第1の実施の形態によれば、エンジニアリングプラスチックをその融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で電離性放射線を照射することにより、分子間の架橋反応を効率よく促進させることが可能となる。

【0014】＜第2の実施の形態＞次に、本発明の第2の実施の形態に係るエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法について説明する。まず、エンジニアリングプラスチック100重量部にふっ素樹脂1～100重量部を混練して混合樹脂を形成する。エンジニアリングプラスチックは、第1の実施の形態と同様のものを用いることができる。なお、エンジニアリングプラスチックは、それぞれ単独あるいは2種以上の混合で使用してもよい。ふっ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン系重合体（以下「PTFE」という。）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体（以下「PFA」という。）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体（以下「FEP」という。）が挙げられる。上記PTFEの中には、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、（パーフルオロアルキル）エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を1.0モル%以下含有するものも含まれる。また、この共重合体形式のふっ素樹脂の場合、その分子構造中に少量の第3成分を含むこともあり得る。また、ふっ素樹脂は、そのふっ素樹脂の融点以上で酸素濃度10torr以下の雰囲気の下で1kGy～10MGyの電離性放射線を照射して得られる改質ふっ素樹脂も含まれる。また、エンジニアリングプラスチックと混練する際の分散性を良好にするために、ふっ素樹脂あるいは改質ふっ素樹脂の粒径は50μm以下であることが望ましい。

【0015】次に、混合樹脂をエンジニアリングプラスチックおよびふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱する。例えば、エンジニアリングプラスチックとしてPEEKを使用し、ふっ素樹脂としてPTFEを使用する場合は、PEEKの融点は343℃、PTFEの融点は327℃であるから、327℃か343℃の近傍あるいはそれ以上の温度に加熱する。但し、過度の加熱は逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、樹脂の劣化を抑え、架橋の効率を良くするために、加熱温度はエンジニアリングプラスチックやふっ素樹脂の融点

よりも $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 高い範囲に抑えることが望ましい。なお、融点は示差走査熱量計(DSC)により $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの吸熱ピークから求められる。

【0016】次に、加熱された状態の混合樹脂に電離性放射線を照射する。電離性放射線としては、第1の実施の形態と同様に、 γ 線、電子線、X線、中性子線、あるいは高エネルギーイオン等が使用される。電離性放射線の照射は、第1の実施の形態と同様に、酸素濃度が 10 torr 以下の雰囲気で行い、 $1\text{ kGy}\sim 10\text{ MGy}$ の範囲内であることが望ましい。ふっ素樹脂をその融点近傍以上に加熱することにより、ふっ素樹脂を構成する主鎖の分子運動を活性化させる。なお、ふっ素樹脂は照射することにより、分子主鎖が切断するとともに架橋し、生成する分枝した構造の改質ふっ素樹脂の結晶サイズが小さくなり、融点が低下することが知られている。このことから、照射によって改質されたふっ素樹脂は、融点が 325°C 以下のものを用いるのが望ましい。

【0017】このようにしてエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体が得られる。なお、エンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体は、充填剤、着色剤、補強剤等を添加したものを含む。

【0018】第2の実施の形態によれば、エンジニアリングプラスチックあるいはふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で電離性放射線を照射することにより、分子間の架橋反応を効率よく促進させることが可能となる。また、エンジニアリングプラスチックにふっ素樹脂をブレンドした混合樹脂に、高温雰囲気下で電離性放射線を照射すると、それぞれの樹脂で生成したラジカル同士の相互作用が起り、架橋効率が相乗的に向上する。

【0019】

【実施例】<実施例1～7>フレーク状のPEEKパウダ(ビクトレックス・エムシー社製、450P)にPTFEエブリカント(喜多村社製、KTL-610)の0重量部(実施例1、2)、11重量部(実施例3)、2

5重量部(実施例4、5)、67重量部(実施例6)、改質PTFE(旭硝子社製のPTFEモールディングパウダG163に、酸素濃度 0.5 torr 以下の真空下、 350°C の加熱温度の下で吸収線量 50 kGy の電子線を照射し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ になるまで粉碎したパウダ)の25重量部(実施例7)をブラベンダ社製のミキサーにより、 350°C ・スクリュウ回転数 30 rpm で3分間混練し、PEEK/PTFEの混合樹脂を得た。

【0020】次に、PEEK単体およびPEEK/PTFEの混合樹脂を 400°C 、 $150\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で5分間保持した後、 300°C になるまで保圧して圧縮プレスし、 $0.5\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ のシートを作成した。

【0021】さらに、酸素濃度 0.5 torr の真空下、 335°C (実施例1、3、4、6、7)、 355°C (実施例2、5)の加熱温度(照射温度)の下で、吸収線量 100 kGy (実施例1、4)、 50 kGy (実施例2、3、5、6、7)の γ 線を照射し、厚さ 0.5 mm の試験用サンプルシートを作成した。

【0022】<比較例1～5>比較例1として、PEEK単体、比較例2、3、4として、前述のPTFEエブリカント25重量部(比較例2、3)、167重量部(比較例4)をPEEKにブレンドした混合樹脂、比較例5として、PTFEモールディングパウダG163を25重量部PEEKにブレンドした混合樹脂を圧縮プレスし、サンプルシートを得た。

【0023】比較例3のサンプルシートには、さらに、酸素濃度 0.5 torr の真空下、 365°C の加熱温度の下で、吸収線量 50 kGy の γ 線を照射した。

【0024】表1に実施例1～7、表2に比較例1～5によって得られたサンプルシートを対象にして行つた融点、熔融粘度、ガラス転移点、線膨張係数、摺動特性および引張特性の測定結果を示す。

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
配合	PEEK(450P)	100	100	100	100	100	100
	PTFE(KTL-610)			11	25	67	
	改質PTFE(50kGy)						25
照射	照射温度($^{\circ}\text{C}$)	335	355	335	335	355	335
	吸収線量(kGy)	100	50	50	100	50	50
評価	融点($^{\circ}\text{C}$)	351	335	(321)349	(316)352	(323)339	(321)349
	熔融粘度(Pa·s)	1200	1100	1400	19000	18000	54000
	ガラス転移点($^{\circ}\text{C}$)	136	141	138	139	139	139
	線膨張係数($10^{-5}\times 1/^{\circ}\text{C}$)	0.47	0.46	1.08	0.54	0.53	1.22
	比摩耗量($10^{-4}\times \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)	1500	1400	600	300	320	80
	摩擦係数	0.53	0.55	0.54	0.53	0.54	0.35
強度	引張強度(MPa)	116	120	101	88.7	89.6	78.3
	伸び(%)	30	30	20	20	20	30

【表2】

項 目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
記					
PTFE(KTL-610)	100	100	100	100	100
合					
PTFE(G-163)		25	25	167	25
照射					
照射温度[°C]	未照射	未照射	365	*	*
照射吸収線量[kGy]	未照射	未照射	50	*	*
評					
融点[°C]	342	(330)344	*	*	*
熔融粘度[Pa·s]	340	230	*	*	*
ガラス転移点[°C]	135	134	*	*	*
線膨張係数[$10^{-5} \times 1/^\circ\text{C}$]	4.15	9.95	*	*	*
比摩耗量[$10^{-8} \times \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$]	1400	160	*	*	*
摩擦係数	0.81	0.31	*	*	*
価					
引張強度[MPa]	117	86.9	*	*	*
伸び[%]	30	30	*	*	*

*比較例3により得られたサンプルは外観、比較例4、5により得られたサンプルは断折強度が著しく損なわれたため、評価を行わなかった。

【0025】融点は、示差走査熱量計(DSC)により、20°C/分で昇温したときの吸熱ピークから求めた。熔融粘度測定は、フローテスタ(ダイの長さ8mm、直径2mm)を使用し、測定温度400°C、荷重10kgfで行った。ガラス転移点、線膨張係数の測定は、熱機械分析(TMA)により、10°C/分で昇温して行った。線膨張係数は90~110°Cの係数が直線的になる部分から求めた。摺動試験は、リングオンディスク型摩擦摩耗試験機(JISK7218)を使用し、相手材には表面粗さ0.2μmのSUS304を用いた。また、測定条件は面圧0.098MPa、周速60m/分、室温で行った。引張試験は、ISO R527に準じて、クロスヘッド速度50mm/分で行った。

【0026】表1、2における実施例と比較例から明らかのように、ガラス転移温度に関して、実施例ではガラス転移温度が高温側にシフトしており、架橋により耐熱性が向上していることが分かる。線膨張係数に関しては、実施例では線膨張係数が小さく、寸法安定性に優れている。特にPEEK単体の照射品は、金属並みの線膨張係数である。これに対し、比較例では線膨張係数が大

きい。また、摺動特性に関しては、PTFEのブレンド量の多い共架橋体で、耐摩耗性と低摩擦係数が実現されている。一方、比較例ではPTFEの分子量が大き過ぎて分散が悪くなったり、ブレンド量が多過ぎることによって材料が脆くなり(比較例4、5)、折り曲げによって簡単に割れてしまった。比較例3では、照射温度が高過ぎて材料の劣化が起こり、著しい発泡が見られた。

【0027】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のエンジニアリングプラスチック架橋体の製造方法、およびエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体の製造方法によれば、エンジニアリングプラスチックあるいはふっ素樹脂の融点の近傍あるいはそれ以上に加熱した状態で放射線を照射することにより、従来、架橋が非常に困難であったエンジニアリングプラスチックを低線量で架橋させることが可能となる。また、この製造方法により得られるエンジニアリングプラスチック架橋体、およびエンジニアリングプラスチックとふっ素樹脂の共架橋体は、耐熱性、寸法安定性、摺動特性に優れており、この工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 森田 洋右
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内
(72)発明者 西 甫
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内
(72)発明者 草野 広男
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 山本 康彰
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内
Fターム(参考) 4F070 AA41 AA52 AA55 AA56 AA58
AC79 GA04 GB02 HA03 HB01
4J002 BD132 BD152 BD162 CH071
CH091 CM041 CN011 CN031
FD172 GM00

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265630

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl. C08J 3/28
C08L101/00
// (C08L101/00
C08L 27:12)

(21)Application number : 2001-070786

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST
HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 13.03.2001

(72)Inventor : YAGI TOSHIAKI
MORITA YOSUKE
NISHI HAJIME
KUSANO HIROO
YAMAMOTO YASUAKI

(54) METHOD FOR PRODUCING CROSSLINKED BODY OF ENGINEERING PLASTIC AND
METHOD FOR PRODUCING COCROSSLINKED BODY OF ENGINEERING PLASTIC AND
FLUORORESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both a method for producing a crosslinked body of engineering plastic having excellent heat resistance, dimensional stability and lubricating properties, with which an engineering plastic can be crosslinked even a low dose of radiation exposure and a method for producing a cocrosslinked body of an engineering plastic and a fluororesin.

SOLUTION: An engineering plastic is irradiated with 1 kGy to 10 Mgy ionizing radiation in a state heated to the vicinity or higher than its melting point in an atmosphere in an oxygen concentration of ≤ 10 torr to give the crosslinked body of engineering plastic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3790865

[Date of registration] 14.04.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the engineering-plastics bridge formation object which heats engineering plastics more than it near the melting point, and is characterized by irradiating 1kGy-10MGy under the ambient atmosphere of 10 or less torr of oxygen densities at said engineering plastics in the condition of having been heated.

[Claim 2] Said engineering plastics are the manufacture approaches of the engineering-plastics bridge formation object a configuration of that them are thermoplastic polyimide, a polyether ether ketone, polyphenylene sulfide, polyamidoimide, polyphenylene oxide, amelioration polyphenylene oxide, polysulfone, polyether sulfone, or a liquid crystal polymer according to claim 1.

[Claim 3] The manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluoro resin which heats the mixed resin which kneaded a fluoro resin 1 - the 100 weight sections in the engineering-plastics 100 weight section more than it near the melting point of said engineering plastics or said fluoro resin, and is characterized by irradiating 1kGy-10MGy under the ambient atmosphere of 10 or less torr of oxygen densities at said mixed resin in the condition of having been heated.

[Claim 4] Said engineering plastics are the manufacture approaches of the joint use abutment of the engineering plastics of a configuration of that them are thermoplastic polyimide, a polyether ether ketone, polyphenylene sulfide, polyamidoimide, polyphenylene oxide, amelioration polyphenylene oxide, polysulfone, polyether sulfone, or a liquid crystal polymer according to claim 3, and a fluoro resin.

[Claim 5] Said fluoro resin is the manufacture approach of a tetrafluoroethylene system polymer, tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) system copolymer, tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene system copolymer, tetrafluoroethylene / ethylene system copolymer, polyvinylidene fluoride, polychlorotrifluoroethylene resin, chlorotrifluoroethylene / ethylene system copolymer, or the joint use abutment of the engineering plastics of a configuration of that it is polyvinyl fluoride according to claim 3, and a fluoro resin.

[Claim 6] Said fluoro resin is the manufacture approach of the joint use abutment of the engineering plastics of a configuration of having the melting point of 325 degrees C or less and the particle size of 50 micrometers or less according to claim 3, and a fluoro resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the manufacture approach of an engineering-plastics bridge formation object, and the manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluororesin, especially this invention can also make the radiation irradiation of a low dose construct a bridge, and relates to the manufacture approach of an engineering-plastics bridge formation object excellent in thermal resistance, dimensional stability, and lubricity, and the manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluororesin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Engineering plastics have the outstanding mechanical property, thermal resistance, and endurance, and a certain amount of maintenance of an electrical part, housing material, etc. on the strength is used for the required part focusing on the machine part. Since it excels in thermal resistance, chemical resistance, and solvent resistance, the fluororesin is used for the application of the material of inside coating of a container, electric-wire coat material, the tube for fluid migration, etc. in recent years taking advantage of the description, may be blended with engineering plastics and may be used.

[0003] However, although the low-molecular-weight-ized fluororesin (lubricant) is blended in order to use fillers, such as an inorganic filler, in order to raise reinforcement since it cannot say that the lubricity of engineering plastics at the time of using it for thermal resistance hot [more than a glass transition point], dimensional stability, and a dynamic part is not necessarily enough, or to give lubricity, the needs of still more highly efficient engineering plastics have been increasing.

[0004] The thing over which carry out exposure processing and engineering plastics are made to construct a bridge as the manufacture approach of the conventional engineering-plastics bridge formation object made in view of such needs is known. According to this approach, the engineering-plastics bridge formation object excellent in thermal resistance, dimensional stability, and lubricity can be acquired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the engineering plastics which are excellent in a radiation-proof are used according to the manufacture approach of the conventional engineering-plastics bridge formation object, there is a problem that degradation is conversely promoted by the high total amount exposure for bridge formation being unable to take place very easily and causing bridge formation.

[0006] Therefore, the purpose of this invention can also make the radiation irradiation of a low dose construct a bridge, and is to offer the manufacture approach of an engineering-plastics bridge formation object excellent in thermal resistance, dimensional stability, and lubricity, and the manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluororesin.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention may attain the above-mentioned purpose, it heats engineering plastics more than it near the melting point, and provides said engineering plastics in the condition of having been heated with the manufacture approach of the

engineering-plastics bridge formation object characterized by irradiating 1kGy-10MGy under the ambient atmosphere of 10 or less torr of oxygen densities. According to the above-mentioned configuration, the radiation irradiation of a low dose can also be made to construct a bridge by irradiating a radiation, where engineering plastics are heated more than it near the melting point. [0008] In order that this invention may attain the above-mentioned purpose, it heats the mixed resin which kneaded a fluoro resin 1 - the 100 weight sections in the engineering-plastics 100 weight section more than it near the melting point of said engineering plastics or said fluoro resin, and provides said mixed resin in the condition of having been heated with the manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluoro resin characterized by irradiating 1kGy-10MGy under the ambient atmosphere of 10 or less torr of oxygen densities. According to the above-mentioned configuration, the radiation irradiation of a low dose can also be made to construct a bridge by irradiating a radiation in the condition of having heated more than it near the melting point of engineering plastics or a fluoro resin.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The manufacture approach of the engineering-plastics bridge formation object concerning the gestalt of operation of the 1st of <gestalt of the 1st operation> this invention is explained. First, engineering plastics are prepared. As engineering plastics, thermoplastic polyimide (henceforth "TPI"), Polyether ether ketone (it is called "PEEK" below.) Polyphenylene sulfide (it is called "PPS" below.) Polyamidoimide (it is called "PAI" below.) Polyphenylene oxide (it is called "PPO" below.) Amelioration polyphenylene oxide (it is called "PPE" below.) Polysulfone (it is called "PSF" below.) Polyether sulfone (it is called "PES" below.) Liquid crystal polymer (it is called "LCP" below.) It is mentioned. Above PPE is the ingredient which added polystyrene to PPO in order to raise a melting moldability. In addition, engineering plastics may be used by respectively independent or two or more sorts of mixing. [0010] Next, engineering plastics are heated more than it near the melting point. For example, in using PEEK as engineering plastics, it heats PEEK to 343-degree C near or the temperature beyond it which is the melting point of this ingredient. However, since too much heating comes to cause cutting and decomposition of a molecule principal chain conversely, in order to suppress degradation of resin and to improve effectiveness of bridge formation, as for whenever [stoving temperature], it is desirable to hold down to the range higher -10-30 degrees C than the melting point of engineering plastics. In addition, the melting point is called for from the endoergic peak when carrying out a temperature up by part for 20-degree-C/with a differential scanning calorimeter (DSC).

[0011] Next, an ionizing radiation is irradiated at the engineering plastics in the condition of having been heated. As an ionizing radiation, gamma cotton, an electron ray, an X-ray, a neutron beam, or high energy ion is used. It is desirable for an oxygen density to perform the exposure of an ionizing radiation in the ambient atmosphere of 10 or less torrs for oxidation degradation prevention of an ingredient, and in order to suppress degradation of an ingredient, as for the exposure total amount, it is desirable that it is within the limits of 1kGy-10MGy. Molecular motion of the principal chain of engineering plastics is made active, and it will be in the condition that bridge formation tends to take place between molecules, and by the exposure more than the melting point, molecular motion becomes active in all the fields in resin, and association of radicals especially becomes easy to take place by irradiating an ionizing radiation under an elevated-temperature ambient atmosphere.

[0012] Thus, an engineering-plastics bridge formation object is acquired. In addition, an engineering-plastics bridge formation object contains what added the bulking agent, the coloring agent, the reinforcing agent, etc.

[0013] According to the gestalt of the 1st operation, it becomes possible by irradiating an ionizing radiation, where engineering plastics are heated more than it near the melting point to promote the crosslinking reaction between molecules efficiently.

[0014] The manufacture approach of the joint use abutment of engineering plastics and a fluoro resin concerning <the gestalt of the 2nd operation>, next the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained. First, a fluoro resin 1 - the 100 weight sections are kneaded in the engineering-plastics 100 weight section, and mixed resin is formed in it. The same thing as

the gestalt of the 1st operation can be used for engineering plastics. In addition, engineering plastics may be used by respectively independent or two or more sorts of mixing. As a fluoro-resin, a tetrafluoroethylene system polymer (henceforth "PTFE"), tetrafluoroethylene / par FURUO opening (alkyl vinyl ether) system copolymer (henceforth "PFA"), and tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene system copolymer (henceforth "FEP") are mentioned. the polymerization unit based on copolymeric monomers, such as perfluoro (alkyl vinyl ether), hexafluoropropylene, ethylene (perfluoroalkyl), or chlorotrifluoroethylene, in the inside of Above PTFE -- less than [1.0 mol %] -- what is contained is contained. Moreover, in the case of the fluoro-resin of this copolymer format, the 3rd little component may be included in that molecular structure. Moreover, the reforming fluoro-resin obtained by a fluoro-resin irradiating the ionizing radiation of 1kGy-10MGy under the ambient atmosphere of 10 or less torr of oxygen densities above the melting point of the fluoro-resin is also contained. Moreover, in order to make good dispersibility at the time of kneading with engineering plastics, as for the particle size of a fluoro-resin or a reforming fluoro-resin, it is desirable that it is 50 micrometers or less.

[0015] Next, mixed resin is heated more than it near the melting point of engineering plastics and a fluoro-resin. For example, when using PEEK as engineering plastics and using PTFE as a fluoro-resin, since the melting point of PEEK is 327 degrees C, it heats the melting point of 343 degrees C and PTFE to near (327 degrees C or 343 degrees C) or the temperature beyond it. However, since too much heating comes to cause cutting and decomposition of a molecule principal chain conversely, in order to suppress degradation of resin and to improve effectiveness of bridge formation, as for whenever [stoving temperature], it is desirable to hold down to the range higher -10-30 degrees C than the melting point of engineering plastics or a fluoro-resin. In addition, the melting point is called for from the endoergic peak when carrying out a temperature up by part for 20-degree-C/with a differential scanning calorimeter (DSC).

[0016] Next, an ionizing radiation is irradiated at the mixed resin in the condition of having been heated. gamma cotton, an electron ray, an X-ray, a neutron beam, or high energy ion is used like the gestalt of the 1st operation as an ionizing radiation. Like the gestalt of the 1st operation, an oxygen density performs the exposure of an ionizing radiation in the ambient atmosphere of 10 or less torrs, and it is desirable that it is within the limits of 1kGy-10MGy. By heating a fluoro-resin the above near [the] the melting point, the molecular motion of the principal chain which constitutes a fluoro-resin is activated. In addition, while a molecule principal chain cuts a fluoro-resin by irradiating, a bridge is constructed, and the crystal size of the reforming fluoro-resin of the structure to generate and which branched becomes small, and it is known that the melting point will fall. As for the fluoro-resin in which reforming was carried out by the exposure from this, it is desirable for the melting point to use a thing 325 degrees C or less.

[0017] Thus, the joint use abutment of engineering plastics and a fluoro-resin is obtained. In addition, the joint use abutment of engineering plastics and a fluoro-resin contains what added the bulking agent, the coloring agent, the reinforcing agent, etc.

[0018] According to the gestalt of the 2nd operation, it becomes possible to promote the crosslinking reaction between molecules efficiently by irradiating an ionizing radiation in the condition of having heated more than it near the melting point of engineering plastics or a fluoro-resin. Moreover, if an ionizing radiation is irradiated under an elevated-temperature ambient atmosphere, the interaction of the radicals generated by each resin will happen to the mixed resin which blended the fluoro-resin to engineering plastics, and bridge formation effectiveness will improve in multiplication to it.

[0019]

[Example] <examples 1-7> flake-like PEEK powder (the Victrex-MC, Inc. make --) To 450P, 0 weight section of a PTFE lubricant (made in Kitamura, KTL-610) (examples 1 and 2), Eleven weight sections (example 3), 25 weight sections (examples 4 and 5), 67 weight sections (example 6), Reforming PTFE (to the PTFE molding powder G163 by Asahi Glass Co., Ltd.) 25 weight sections (example 7) of the powder ground until it irradiated the electron ray of absorbed-dose 50kGy under whenever [stoving temperature / of 350 degrees C] under the vacuum of 0.5 or less torr of oxygen densities and became 20 micrometers of mean diameters by the mixer by the Brabender company It kneaded for 3 minutes by 350 degree C and screw-speed 30rpm, and the

mixed resin of PEEK/PTFE was obtained.

[0020] Next, dwelling was carried out, the compression press was carried out and the 0.5mmx100mmx100mm sheet was created after holding a PEEK simple substance and the mixed resin of PEEK/PTFE for 5 minutes by 400 degrees C and 150 kgf/cm² until it became 300 degrees C.

[0021] Furthermore, under the vacuum of oxygen density 0.5torr, under whenever [stoving temperature / of 335 degrees C (examples 1, 3, 4 6, and 7) and 355 degrees C (examples 2 and 5)] (exposure temperature), the gamma ray of absorbed-dose 100kGy (examples 1 and 4) and 50kGy (examples 2, 3, 5, 6, and 7) was irradiated, and the sample sheet for a trial with a thickness of 0.5mm was created.

[0022] The compression press of the mixed resin which blended the PTFE molding powder G163 in 25 weight sections PEEK was carried out as the mixed resin which blended the above-mentioned PTFE lubricant 25 weight section (examples 2 and 3 of a comparison), and the 167 weight sections (example 4 of a comparison) to PEEK as a PEEK simple substance and examples 2, 3, and 4 of a comparison as an example 1 of the <examples 1-5 of comparison> comparison, and an example 5 of a comparison, and the sample sheet was obtained.

[0023] The gamma ray of absorbed-dose 50kGy was further irradiated under whenever [stoving temperature / of 365 degrees C] under the vacuum of oxygen density 0.5torr at the sample sheet of the example 3 of a comparison.

[0024] The measurement result of the ***** melting point, melt viscosity, a glass transition point, coefficient of linear expansion, a sliding property, and tractive characteristics is shown for the sample sheet which was obtained according to examples 1-7 in Table 1, and was obtained by the examples 1-5 of a comparison in Table 2.

[Table 1]

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
配 PEEK(450P)	100	100	100	100	100	100	100
PTFE(KTL-610)			11	25	25	67	
合 改質PTFE(50kGy)							25
照射 照射温度[°C]	335	355	335	335	355	335	335
吸収線量[kGy]	100	50	50	100	50	50	50
融点[°C]	351	335	(321),349	(316),352	(323),339	(321),349	(315),352
溶解粘度[Pa·s]	1200	1100	1400	19000	18000	54000	5300
ガラス転移点[°C]	136	141	138	139	139	138	139
線膨張係数[10 ⁻⁵ × 1/°C]	0.47	0.46	1.06	0.54	0.53	1.22	0.78
比摩耗量[10 ⁻⁴ × mm ³ /N·m]	1500	1400	600	300	320	80	230
摩擦係数	0.53	0.55	0.54	0.53	0.54	0.35	0.42
引張強さ[MPa]	116	120	101	88.7	89.6	78.3	63.5
伸び[%]	30	30	20	20	20	30	20

[Table 2]

項 目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配 PEEK(450P)	100	100	100	100	100
PTFE(KTL-610)		25	25	167	
合 PTFE(G-163)					25
照射 照射温度[°C]	未照射	未照射	365	*	*
吸収線量[kGy]	未照射	未照射	50	*	*
融点[°C]	342	(330),344	*	*	*
溶解粘度[Pa·s]	340	230	*	*	*
ガラス転移点[°C]	135	134	*	*	*
線膨張係数[10 ⁻⁵ × 1/°C]	4.15	9.95	*	*	*
比摩耗量[10 ⁻⁴ × mm ³ /N·m]	1400	160	*	*	*
摩擦係数	0.61	0.31	*	*	*
引張強さ[MPa]	117	86.9	*	*	*
伸び[%]	30	30	*	*	*

*比較例3により得られたサンプルは外観、比較例4、5により得られたサンプルは耐折強度が著しく損なわれたため、評価を行わなかった。

[0025] It asked for the melting point with the differential scanning calorimeter (DSC) from the endoergic peak when carrying out a temperature up by part for 20-degree-C/. Melt viscosity measurement used the flow tester (die length of 8mm of a die, diameter of 2mm), and was performed by the measurement temperature of 400 degrees C, and load 10kgf. By thermomechanical analysis (TMA), by part for 10-degree-C/, the temperature up of the measurement of a glass transition point and coefficient of linear expansion was carried out, and it was performed. It asked for coefficient of linear expansion from the part to which the multiplier

of 90–110 degrees C becomes linear. The sliding trial used the ring-on disk mold friction abrasion tester (JIS K 7218), and used SUS304 of 0.2 micrometers of surface roughness for partner material. Moreover, the Measuring condition was performed at the planar pressure 0.098MPa and peripheral-speed a part for /and the room temperature of 60m. The tension test was performed by part for 50mm/in crosshead rate according to ISO R 527.

[0026] In the example, it turns out about glass transition temperature that glass transition temperature has shifted to an elevated-temperature side, and thermal resistance is improving according to bridge formation so that clearly from the example and the example of a comparison in Tables 1 and 2. About coefficient of linear expansion, in the example, coefficient of linear expansion is small and it excels in dimensional stability. Especially the exposure article of a PEEK simple substance is about the same coefficient of linear expansion as a metal. On the other hand, in the example of a comparison, coefficient of linear expansion is large. Moreover, about the sliding property, it is a joint use abutment with many amounts of blends of PTFE, and abrasion resistance and low coefficient of friction are realized. On the other hand, in the example of a comparison, the molecular weight of PTFE was too large, distribution worsened, or when there were too many amounts of blends, the ingredient became weak (examples 4 and 5 of a comparison), and it has been simply divided by bending. In the example 3 of a comparison, exposure temperature was too high, degradation of an ingredient took place, and remarkable foaming was seen.

[0027]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the engineering-plastics bridge formation object of this invention, and the manufacture approach of the joint use abutment of tic [engineering brass] and a fluororesin, it becomes possible conventionally to make very difficult engineering plastics construct a bridge with a low dose of bridge formation by irradiating a radiation in the condition of having heated more than it near the melting point of engineering plastics or a fluororesin as explained above. Moreover, the engineering brass tic bridge formation object acquired by this manufacture approach and the joint use abutment of engineering plastics and a fluororesin are excellent in thermal resistance, dimensional stability, and a sliding property, and this industrial value is very large.

[Translation done.]